

Area of application

The invention concerns a device for the production of so-called photonischer crystals. Photo niche of crystals in full public are three-dimensional periodic arrangements of structural components with as strongly as possible different refractive indices, which defines brought in defektstrukturen contained; see e.g. [1]. Unusual optical characteristics, which can be used for the production of new optical construction units, have photo niche of crystals. They make for example the realization possible of high-compact micro-optical elements with dimensions within the range of some wavelengths of the light, i.e. less micrometer.

Hauptproblem lies in the production of suitable structures. Apart from the application of well-known however complex procedures of the micro technology, procedures for the corrosion of so-called macropores in Si crystals worked [1-3]. Thus the best two-dimensional photo niches of crystals with defined defektstrukturen could be manufactured. The production of three-dimensional photonischer crystals with defined defektstrukturen is not so far however possible with methods of the pore corrosion.

The available invention teaches, how by a combination of different pore etching techniques three-dimensional photo niche crystals can be manufactured.

State of the art

Here only the methods are described for the production of photonischer crystals with pore etching techniques. 1990 were called for the first time a method, in order to corrode so-called macropores, i.e. pores with diameters in μm range and depths of several $100 \mu\text{m}$ in n-type silicon [2]. In the course of the next years this technology extended on the corrosion of very regular structures with defined defects; Fig. 1 shows examples (from [3]).

The only beginning to bring in also in the third direction in space a periodicity exists in the modulation of the pore diameters with the depth. This is in principle possible [4-6], but due to the nonlinear dynamics of pore growth only reduced feasible.

A further beginning consists of it producing with well-known methods so-called micro-porous layers (with porengroessen within the range of fewer Nm) on Si their porosity, and concomitantly refractive index is periodically varied, [7, 8], with simultaneous default of a corrugated surface [9]. This method can be used however only with strongly limited geometry and so far no great importance attained.

Task of the invention

Task of the invention is it to bring with full retention of the possibilities of the two-dimensional photo niches macropores of crystals into Si, the third dimension. In addition the refractive index in the remaining third direction (here called z-direction) must be varied periodically, whereby it is favorable to change the period in certain depths also defined. An example of the structure which can be manufactured shows fig. 2.

The task is not limited to silicon. These three-dimensional structures are in principle also in other semiconductors of interest.

Solution of the task of the invention

The task is solved, by one first with the well-known methods [glassing, 1 and 3] the two-dimensional macropore structure manufactures. The invention is limited thereby not to the past methods of the

macropore production, but refers also new procedures, e.g. the macropore production in p-silicon, possibly still other sizes by tax procedures (see [10] and the "provisional" patent application 100 11 253,6 (H. Foell and other one)).

After the production two-dimensional photo niches of the macropore crystal the multiple laminated structure in z-direction is manufactured, by micro-porous layers with defines changing porosity and if necessary thickness in geometry shown in fig. 2 are manufactured. This can take place in principle via electro-chemical corroding; the parameters in principle which can be stopped are well-known. In the literature in addition numerous conditions will be called, those for single-crystal Si samples without macropores of all kinds be used can (see the many relevant work in the conference volume [11]).

If one would transfer however a sample structured before with macropores directly into an etching bath and would accomplish a micropore corrosion, the structure would however not develop according to fig. 2, since in this case also the walls of the macropores were corroded; the desired layers would follow the outline of the macropores and parallel to the surface would not run. Thus new measures and devices are necessarily this are contents of the invention.

The invention essentially consists of three parts:

1. Passivation of the walls of the macropores against current flow.
2. Control connected with it of the characteristics when electro-chemical corroding the micro-porous layers.
3. Removal of the problems when contacting that Si sample.

This is to be described first, without restriction of the public, by the example of a micropore corrosion by the back of the sample out, since these conditions best illustrates the characteristics of the situation.

The electrolyte contact for the production of the micro-porous layer sequences is in this case on the back of the sample (i.e. the macropore layer opposite side); from there the micro-porous layer or schichtfolge grows toward the macropore soils.

In the sense of point 1 the entire surface of the macropores must be covered with a electrolyte-resistant protective layer. As suitable protective layers e.g. Si₃N₄ layers is usable, which are separated with well-known procedures of microelectronics. Further polymers can be used, which either via well-known spin-on depositions, or via simple immersing of the entire sample (with following replacement of the layer on the back) into a suitable substance to take place. Waxlike or lacquer-like materials, e.g. paraffin or Lacomit can find thereby use. In many cases it is also not harmful to cover the entire surface of the front with the isolating layer and to fill the pores completely; this situation is represented in picture á). Thus that would be 1. Problem solved.

Leading the experiment by one the sample laterally contacted (the front of the sample is not available for it any longer), so that the current flow is ensured by the sample by the electrolyte, one will however state that the micro-porous multiple layer stops briefly before reaching the macropores and does not continue to grow any longer homogeneous. The reason lies in the training of a space-charge zone around the macropores (with particularly sturdy macropores the straight the half distance of the pores corresponds, vgl. [2, 12]). Since within the space-charge zone no charge carriers exist, them correspond to an insulator - no electro-chemical reactions and thus no micropore formation can take place. This is represented in fig. 3b).

Thus point 2. of the invention is clarified: From the isolation of the pore surface a more or less expanded space-charge zone does not result into a micropore corrosion always takes place over unavoidable boundary surface conditions in connection with the tension put on. This RLZ must be made smaller either controlled or eliminated completely, or however in its effect as insulator to be neutralized (e.g. by charge carrier generation in the space-charge zone), in order to make a homogeneous micropore corrosion possible between the macropores.

Thus the third point can be discussed: If one places oneself in fig. 3b) a generation of charge carriers (for the reaction holes are necessary) in the proximity of the boundary surface of micro-porous Si to single-crystal Si forwards (i.e. also within the space-charge zone where always this cuts the boundary surface), the supply of the reaction with charge carriers is reached, however not the necessary low impedance contacting of the sample, which is necessary for closing the total value of current circle. This is represented in fig. 4.

Since only the electrons of the electron hole pairs produced in the zone of the charge carriers can flow off over the space-charge zone, the entire current flow is fixed by the generation rate. Since a part of the charge carriers at boundary surface conditions will be caught and so that an uncontrollable potential shift arises, exist in the sense of point 3. Contact problems, which must be eliminated.

The invention teaches several techniques, which are presented in the following to the points 1.-3..

1. Method: Attitude of the space-charge zone width by purposeful band bending over a MOS contact; the micropore corrosion takes place from the back

The inside of the pores is already addressed Si₃N₄ above coated with a thin isolating material, e.g. as, or also with (in International Telecommunication Union) manufactured anodic oxide. This side (= front) is brought in an electrolytic double cell with a well leading electrolyte in contact, which attacks neither Si nor the isolation layer (well suitably is e.g. acetic acid). Also easily a thin anodic oxide in International Telecommunication Union can be produced, by letting river flow with konst. anodic potential briefly (these are long-known procedures). The system electrolyte - insulator - Si forms now a MOS contact, depending upon tension put on at this contact (it corresponds to the "Gate" tension at a MOS transistor) the space-charge zone using the well-known formulas of the semiconductor physics more largely or smaller will become; also sucked. Flat band conditions (total disappearing of the RLZ) are attainable. The range of variation is limited thereby only by kind and thickness of the insulator as well as the available tension.

If one selects SiO₂ as insulator, then it must be avoided that the micropore corrosion reaches the wall of the macropore, since otherwise the hydrofluoric acid attacks the insulator. In this case it is favorable, a small RLZ stands to leave around the porewaende to protect.

With Si₃N₄ as insulator this restriction does not exist however.

The contact problem is solved at the same time, because put on the MOS *** TRANSLATION ENDS HERE *** Spannung auch die Grösse des zusammenhängenden Bereiches zwischen den Poren, in dem Ladungen fliessen können (d. h. die Bereiche ausserhalb der RLZ) steuert und immer vergrössert. Damit wird ein zusammenhängender leitender Pfad zwischen den Makroporen erzeugt, über den der Stromrückfluss ohne hohe ohmsche Verluste und ohne unkontrollierte Potentialverschiebungen durch Grenzflächenaufladung zum Kontakt fliessen kann.

2. Methode: Ladungsträgergeneration in der Raumladungszone durch Licht; Mikroporenätzung von hinten

In diesem Fall wird die RLZ nicht beseitigt, dies ermöglicht wesentlich einfachere Isolationsverfahren, z. B. durch Paraffin, wie bereits ausgeführt. Das isolierende Verhalten der RLZ bzgl. der Grenzflächenreaktion wird durch ausreichende Generation von Ladungsträgern in der RLZ neutralisiert. Dies geschieht durch Licht, vorzugsweise durch Beleuchtung von hinten durch die mikroporöse Schicht. Da die mikroporöse Schicht für rotes und infrarotes Licht, das von kristallinem Si stark absorbiert wird, völlig durchlässig ist, erfolgt die Absorption und damit Generation der Ladungsträger immer an der Grenzfläche mikroporöse Schicht - Si, d. h. gerade dort wo sie gebraucht werden.

Der Kontaktwiderstand der Raumladungszone für den Stromrückfluss wird durch gleichzeitige intensive Beleuchtung von der Vorderseite minimiert.

Grundsätzlich ist auch alleinige Beleuchtung von der Vorderseite aus möglich, in diesem Falle müssen jedoch Wellenlänge, Grundintensität und Änderung der Grundintensität mit fortschreitender Tiefe der Ätzfront für das jeweilige System optimiert werden.

3. Methode: Kontrolle der Raumladungszone durch Grenzflächenladungen; Mikroporenätzung von vorne

Da bei Ätzung von der Vorderseite aus die Kontrolle der RLZ durch einen MOS Kontakt grundsätzlich nicht möglich ist, ist die Einstellung der RLZ-Ausdehnung durch eingebaute Ladungen an der Grenzfläche Isolator/Si erfolgen. Dies ist grundsätzlich möglich, z. B. durch Si₃N₄ Abscheidungen unter kontrollierten Bedingungen; diese Methodik wird beispielsweise zur Herstellung von Solarzellen eingesetzt [13]. Dabei darf aber nur die Innenseite der Makroporen beschichtet werden, da die Fläche zwischen den Makroporen geätzt wird und offenliegen muss.

Allerdings muss für jedes System die passende Beschichtungstechnologie gewählt werden.

Es ist daher einfacher, eine Beschichtung zu wählen, die zwar die vorhandene Raumladungszone verringert, darüber hinaus aber auch zusätzliche Ladungsträger durch geeignete Beleuchtung zu generieren.

4. Methode: Ladungsträgergeneration in der Raumladungszone durch Licht; Mikroporenätzung von vorn

In dieser Variante kann wieder ein einfaches Isolationsverfahren Anwendung finden. Wie in der 2. Methode wird die isolierende Wirkung der RLZ durch ausreichende Generation von Ladungsträgern neutralisiert. Wie schon beschrieben, muss sichergestellt werden, dass die Generation in der Nähe der elektrochemischen Reaktionsfront erfolgt; dies erfordert ggf eine ständige Anpassung der Beleuchtung an die sich durch die Ätzung ändernde Geometrie. Um die Ladungsträgergeneration zur Vermeidung von Kontaktproblemen von der Ladungsträgergeneration zur Bereitstellung der für die Reaktion notwendigen Löcher zu entkoppeln, ist es günstig zwei getrennte Beleuchtungsquellen zu wählen, wobei eine Quelle relativ tief eindringende und in der Intensität regelbare Strahlung zur Verfügung stellen muss.

Die genannten Methoden sind auch kombinierbar, ihnen allen ist gemeinsam, dass ein einfaches Regelprinzip Anwendung finden kann. In allen Fällen ist die Stromdichte so zu wählen, dass sie bezogen auf die verfügbare Fläche immer den beiden Zielwerten entspricht, die zu den beiden gewählten Porositätswerten gehören. Da die Flächen bekannt sind (sie wechseln von der Gesamtfläche der Probe zu der Fläche zwischen den Makroporen), kann die Stromdichte als Funktion der Zeit und damit Ätztiefe als die zu regelnde Größe genommen werden. Dies soll am Beispiel der 1. Methode genauer beschrieben werden.

Da die Mikroporenätzung im homogenen Material in ausreichender Entfernung zu den Spitzen der Makroporen beginnt, wird der jeweils fliessende Strom von der Gatespannung zur Steuerung der RLZ um die Makroporen zunächst nicht beeinflusst; die Dynamik des Stromflusses (i. d. R. ein Pendeln zwischen zwei Werten die zu der gewünschten Porositätsstufung der mikroporösen Schicht führen) wird durch Einstellung der Spannung an der Rückseite bestimmt (d. h. i. d. R. ein Umschalten zwischen zwei festen Werten). Der so eingestellte Spannungsverlauf über die Ätztiefe (entspricht im wesentlichen dem Verlauf über die Zeit, evtl. mit leichten Korrekturen zur Berücksichtigung der mit zunehmender Tiefe langsamer werdenden Diffusionskinetik (bekannter Effekt)) wird beibehalten. Sobald die mikroporöse Ätzfront jedoch die Raumladungszone erreicht, wird der Strom kleiner werden, da die RLZ nicht beiträgt. Nun wird über bekannte Regelungstechnische Verfahren die Gatespannung so eingestellt, dass die Stromdichte dem Sollwert wieder entspricht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die zu ätzende Fläche kleiner wird und schliesslich nur noch den Flächenanteil zwischen den Poren umfasst. Da die Porengeometrie aber bekannt ist, kann dies leicht berücksichtigt werden.

In ähnlicher Weise werden bei den Methoden 2.-4. die jeweils wichtigen Größen geregelt, dies ist primär die Lichtquelle, die die Ladungsträger für die Reaktion generiert. Selbstverständlich können über bekannte Methoden der Regelungstechnik auch mehr als eine Größe gleichzeitig geregelt werden und naheliegende Messtechniken zur in-situ Messung geeigneter Regelgrössen eingeführt werden. Naheliegend ist z. B. die in-situ Messung der Reflektivität der mikroporösen Schichtfolge, da die geeignet gemessene Reflektivität präzise Aussagen über die Zahl und Dicke der bereits erzeugten Schichten erlaubt.

Literatur

- [1] Albert Birner, Kurt Busch und Frank Müller, Phys. Blätter 55 (4), 27 (1999)
- [2] V. Lehmann und H. Föll: Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon. J. Electrochem. Soc. 137, 653 (1990)
- [3] A. Birner, U. Grüning, S. Ottow, A. Schneider, F. Müller, V. Lehmann, H. Föll und U. Gösele:

- Macroporous Silicon: A two-dimensional photonic bandgap material suitable for the near-infrared spectral range. *Physica Status Solidi (a)* 165, 111 (1998)
- [4] V. Lehmann, U. Grüning, *Thin Solid Films*, 297, 13-17 (1997)
- [5] Dissertation von Stefan Ottow, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Technische Fakultät, 1996
- [6] F. Müller, A. Birner, J. Schilling, U. Gösele, Proc. of 27 Porous Semiconductors Conference, Madrid (2000), to be published
- [7] W. Theiss, *Surf. Sci. Rep.* 29, 91 (1997)
- [8] M. Thönissen, M. Krüger, G. Lerondel, R. Romestain, in: *Properties of Porous silicon*, edited by L. Canham, (IEE, Stevenage, UK, 1997), p. 349
- [9] G. Lerondel, T. Yao, Proc. of 27 Porous Semiconductors Conference, Madrid (2000), to be published
- [10] H. Föll, J. Carstensen, M. Christophersen und G. Hasse, Proc. of 2 Porous Semiconductors Conference, Madrid (2000), to be published
- [11] *Journal of Porous Materials*, Vol. 7, Nr. 1/2/3, (Jan. 2000)
- [12] H. Föll Properties of Silicon-Electrolyte Junctions and their Application to Silicon Characterization. *Appl. Phys.* A53 (1991) 8-19
- [13] R. Meyer, A. Metz, M. Grauvogl, R. Hezel, Proc. of 2 World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien (1998)

Ausgewählte Patentanmeldungen

a) H. Föll, J. Grabmaier, V. Lehmann
83 E 1409 DE/83 P 1463/Juli 1983

Patentschrift DE 33 24 232 C2

Verfahren zum Herstellen von aus kristallinem Silizium bestehenden Körpern mit einer die Oberfläche vergrössernden Struktur, sowie deren Anwendung als Substrate für Solarzellen und Katalysatoren.

b) H. Föll, V. Lehmann
87 P 8040/Juni 1987
EP 0 296 348 B1

Ätzverfahren zum Erzeugen von Lochöffnungen oder Gräben in aus n-dotiertem Silizium bestehenden Schichten oder Substraten.

c) H. Föll, V. Lehmann
87 P 8067/Juli 1987
EP 0 301290 B1

Schwarzer Strahler zum Einsatz als Emitter in eichbare Gassensoren und Verfahren zu seiner Herstellung.

d) H. Föll, V. Lehmann
89 P 1462/Februar 1989
EP 0 400 387 B1

Verfahren zum grossflächigen elektrischen Kontaktieren eines Halbleiterkristallkörpers mit Hilfe von Elektrolyten.

e) U. Grüning, V. Lehmann
Offenlegungsschrift vom 23.1.97
DE 195 26 734 A1

f) H. Föll, J. Carstensen, M. Christophersen, G. Hasse
100 11 253.6

Kontrollierte Porenätzung in Halbleitern;
Antrag auf Erteilung eines Patentes vom 8.3.00

Bild 1

Zweidimensionale photonische Kristalle mit definierten Defektstrukturen.

Bild 2

Schematischer Querschnitt durch einen photonischen Makroporen Kristall (mit einer Reihe fehlender Poren als Beispiel einer definierten Defektstruktur) und einer periodischen Modulation des Brechungsindexes in der z-Richtung durch mikroporöse Schichten (angedeutet durch verschiedene

Schraffuren). Die vierte Schicht ist gezielt etwas dicker ausgeführt als die anderen Schichten; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur wenige Schichten eingezeichnet.

Bild 3

- a) Die mikroporöse Mehrfachschicht wächst von hinten in Richtung Makroporen. Die Innenseite der Poren und die Oberfläche sind isoliert.
- b) Die Raumladungszone (RLZ) wirkt wie ein Isolator; sie kann nicht angeätzt werden und bildet somit kein mikroporöses Si.

Bild 4

Schematische Darstellung der Kontaktproblematik. In der beispielhaft gezeigten Geometrie können zwar noch die Komplementärteilchen der photogenerierten Löcher (also die Elektronen) durch die Raumladungszone zum Kontakt fliessen, aber sonst kein Strom.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 100 14 723 A 1

(51) Int. Cl. 7:
B 81 C 1/00
H 01 L 21/306

(71) Anmelder:

Carstensen, Jürgen, Dr., 24143 Kiel, DE; Föll,
Helmut, Dr., 24248 Mönkeberg, DE; Christophersen,
Marc, 24105 Kiel, DE; Hasse, Gunther, 24217
Schönberg, DE

(72) Erfinder:

gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gem. Paragraph 43 Abs. 1 Satz PatG ist gestellt

(54) Herstellung dreidimensionaler photonischer Kristalle mit Porenätzungsverfahren in Silizium

(57) Verfahren zur Herstellung dreidimensionaler photonischer Kristalle mit gezielt eingebrachten Defekten aus vorzugsweise Silizium, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kombination aus Mikro- und Makroporen verwendet wird, die durch gezielte elektrochemische Ätzung von Silizium sequentiell hergestellt werden. Die Reihenfolge der Ätzschritte, die Beleuchtung zur Generation von Ladungsträgern, die Isolation der erzeugten Oberflächen gegen unerwünschte Ätzangriffe, die Optimierung der Raumladungszonen sowie die Regelungstechnische Steuerung werden in mehreren Varianten beschrieben.

DE 100 14 723 A 1

DE 100 14 723 A 1

Beschreibung

Anwendungsgebiet

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Herstellung sogenannter photonischer Kristalle. Photonische Kristalle in voller Allgemeinheit sind dreidimensionale periodische Anordnungen von Strukturelementen mit möglichst stark verschiedenen Brechungsindizes, die definiert eingebrachte Defektstrukturen enthalten; vergl. z. B. [1]. Photonische Kristalle haben ungewöhnliche optische Eigenschaften, die zur Herstellung neuartiger optischer Bauteile verwendet werden können. Sie ermöglichen beispielsweise die Realisierung hochkompakter mikrooptischer Bauelemente mit Abmessungen im Bereich einiger Wellenlängen des Lichtes, d. h. weniger Mikrometer.

Das Hauptproblem liegt in der Herstellung geeigneter Strukturen. Neben der Anwendung bekannter aber aufwändiger Verfahren der Mikrotechnik, haben sich Verfahren zur Ätzung sogenannter Makroporen in Si Kristallen bewährt [1-3]. Damit konnten die bisher besten zweidimensionalen photonischen Kristalle mit definierten Defektstrukturen hergestellt werden. Die Herstellung dreidimensionaler photonischer Kristalle mit definierten Defektstrukturen ist bisher aber mit Methoden der Porenätzung nicht möglich.

Die vorliegende Erfindung lehrt, wie durch eine Kombination verschiedener Porenätzverfahren dreidimensionale photonische Kristalle hergestellt werden können.

Stand der Technik

30

Hier werden nur die Methoden zur Herstellung photonischer Kristalle mit Porenätzverfahren beschrieben. 1990 wurde erstmals eine Methode genannt, um sogenannte Makroporen, d. h. Poren mit Durchmessern in µm Bereich und Tiefen von mehreren 100 µm in n-Typ Silizium zu ätzen [2]. Im Laufe der nächsten Jahre wurde diese Technik erweitert auf die Ätzung von sehr regelmäßigen Strukturen mit definierten Defekten; Bild 1 zeigt Beispiele (aus [3]).

Der bisher einzige Ansatz, auch in der dritten Raumrichtung eine Periodizität einzubringen, besteht in der Modulation der Poredurchmesser mit der Tiefe. Dies ist zwar prinzipiell möglich [4-6], aber aufgrund der nichtlinearen Dynamik des Porenwachstums nur eingeschränkt machbar.

Ein weiterer Ansatz besteht darin, mit bekannten Methoden sogenannte mikroporöse Schichten (mit Porengrößen im Bereich weniger nm) auf Si zu erzeugen, deren Porosität, und damit auch Brechungsindex, periodisch variiert wird [7, 8], bei gleichzeitiger Vorgabe einer korrigierten Oberfläche [9]. Diese Methode kann aber nur mit stark eingeschränkten Geometrien verwendet werden und hat bisher keine große Bedeutung erlangt.

Aufgabe der Erfindung

55

Aufgabe der Erfindung ist es, bei voller Beibehaltung der Möglichkeiten der zweidimensionalen photonischen Makroporen Kristalle in Si, die dritte Dimension einzubringen. Dazu muß der Brechungsindex in der verbleibenden dritten Richtung (hier als z-Richtung bezeichnet) periodisch variiert werden, wobei es günstig ist, die Periode in bestimmten Tiefen auch definiert zu ändern. Ein Beispiel für die herzustellende Struktur zeigt Bild 2.

Die Aufgabe ist nicht auf Silizium beschränkt. Prinzipiell sind diese dreidimensionalen Strukturen auch in anderen Halbleitern von Interesse.

Angabe der Aufgabe der Erfindung

- Die Aufgabe wird gelöst, indem man zunächst mit den bekannten Methoden [vergl. 1 und 3] die zweidimensionale Makroporenstruktur herstellt. Die Erfindung ist dabei nicht auf die bisherigen Methoden der Makroporenherstellung begrenzt, sondern bezieht auch neue Verfahren ein, wie z. B. die Makroporenherstellung in p-Silizium, evtl. noch optimiert durch Steuerverfahren (vgl. [10] und die "vorläufige" Patent anmeldung 100 11 253.6 (H. Föll und andere)).

Nach der Herstellung des zweidimensionalen photonischen Makroporenkristalls wird die Mehrfachschichtstruktur in z-Richtung hergestellt, indem mikroporöse Schichten mit definiert wechselnder Porosität und ggf. Dicke in der in Bild 2 gezeigten Geometrie hergestellt werden. Dies kann prinzipiell durch elektrochemisches Ätzen erfolgen; die grundsätzlich einzustellenden Parameter sind bekannt. In der Literatur werden dazu zahlreiche Bedingungen genannt, die für einkristalline Si-Proben ohne Makroporen aller Arten angewendet werden können (vgl. die vielen einschlägigen Arbeiten im Konferenzband [11]).

Würde man jedoch eine vorher mit Makroporen strukturierte Probe direkt in ein Ätzbad überführen und eine Mikroporenätzung durchführen, würde aber nicht die Struktur nach Bild 2 entstehen, da in diesem Fall auch die Wände der Makroporen geätzt würden; die gewünschten Schichten würden der Kontur der Makroporen folgen und nicht parallel zur Oberfläche verlaufen. Damit sind neuartige Maßnahmen und Vorrichtungen erforderlich dies ist der Inhalt der Erfindung.

Die Erfindung besteht im wesentlichen aus drei Teilen:

1. Passivierung der Wände der Makroporen gegen Stromfluß.
2. Beherrschung der damit verbunden Besonderheiten beim elektrochemischen Ätzen der mikroporösen Schichten.
3. Beseitigung der Probleme beim Kontaktieren der Si Probe.

Dies soll zunächst, ohne Beschränkung der Allgemeinheit, am Beispiel einer Mikroporenätzung von der Rückseite der Probe aus erläutert werden, da diese Bedingungen die Besonderheiten der Situation am besten illustriert.

Der Elektrolytkontakt zur Erzeugung der mikroporösen Schichtenfolgen befindet sich in diesem Fall auf der Rückseite der Probe (d. h. die der Makroporenenschicht gegenüberliegende Seite); von dort wächst die mikroporöse Schicht oder Schichtfolge in Richtung der Makroporenböden.

Im Sinne von Punkt 1 muß die gesamte Oberfläche der Makroporen mit einer elektrolytresistenten Schutzschicht überzogen werden. Als geeignete Schutzschichten sind z. B. Si_3N_4 -Schichten verwendbar, die mit bekannten Verfahren der Mikroelektronik abgeschieden werden. Weiterhin können Polymere zum Einsatz kommen, die entweder durch bekannte Aufschleuderverfahren, oder durch simples Eintauchen der gesamten Probe (mit nachfolgendem Ablösen der Schicht auf der Rückseite) in eine geeignete Substanz erfolgen. Wachsartige oder lackartige Stoffe, wie z. B. Paraffin oder Lacomit können dabei Verwendung finden. In vielen Fällen ist es auch nicht schädlich, die gesamte Oberfläche der Vorderseite mit der isolierenden Schicht zu überziehen und die Poren komplett zu füllen; diese Situation ist in Bild 3a) dargestellt. Damit wäre das 1. Problem gelöst.

Führt man das Experiment durch indem man die Probe seitlich kontaktiert (die Vorderseite der Probe steht dafür ja nicht mehr zur Verfügung), so daß der Stromfluß vom Elektrolyt durch die Probe gewährleistet ist, wird man jedoch

feststellen, daß die mikroporöse Mehrfachschicht kurz vor Erreichen der Makroporen stoppt und nicht mehr homogen weiter wächst. Der Grund liegt in der Ausbildung einer Raumladungszone um die Makroporen (die bei besonders stabilen Makroporen gerade dem halben Abstand der Poren entspricht, vgl. [2, 12]). Da innerhalb der Raumladungszone keine Ladungsträger existieren, entspricht sie einem Isolator – es können keine elektrochemischen Reaktionen und damit keine Mikroporenbildung stattfinden. Dies ist in Bild 3b) dargestellt.

Damit wird Punkt 2. der Erfindung verdeutlicht: Durch die Isolation der Porenoberfläche entsteht über unvermeidbare Grenzflächenzustände in Verbindung mit der angelegten Spannung immer eine mehr oder weniger ausgedehnte Raumladungszone in der keine Mikroporenätzung stattfindet. Diese RLZ muß entweder kontrolliert verkleinert oder ganz beseitigt werden, oder aber in ihrer Wirkung als Isolator neutralisiert werden (z. B. durch Ladungsträgergeneration in der Raumladungszone), um eine homogene Mikroporenätzung zwischen den Makroporen zu ermöglichen.

Damit kann der dritte Punkt diskutiert werden: Stellt man sich in Bild 3b) eine Generation von Ladungsträgern (notwendig für die Reaktion sind Löcher) in der Nähe der Grenzfläche des mikroporösen Si zum einkristallinen Si vor (d. h. auch innerhalb der Raumladungszone wo immer diese die Grenzfläche schneidet), ist zwar die Versorgung der Reaktion mit Ladungsträgern erreicht, jedoch nicht die notwendige niederohmige Kontaktierung der Probe, die zum Schließen des Gesamtstromkreises erforderlich ist. Dies ist in Bild 4 dargestellt.

Da nur die Elektronen der in der Zone der Ladungsträger-generation erzeugten Elektron-Loch Paare über die Raumladungszone abfließen können, ist der gesamte Stromfluß durch die Generationsrate festgelegt. Da ein Teil der Ladungsträger an Grenzflächenzuständen eingefangen werden wird und damit eine unkontrollierbare Potentialverschiebung auftritt, bestehen im Sinne von Punkt 3. Kontaktprobleme, die beseitigt werden müssen.

Die Erfindung lehrt zu den Punkten 1.–3. mehrere Techniken, die im folgenden vorgestellt werden.

1. Methode: Einstellung der Raumladungszonenweite durch gezielte Bandverbiegung über einen MOS Kontakt; die Mikroporenätzung erfolgt von der Rückseite

Die Innenseite der Poren wird mit einem dünnen isolierenden Material beschichtet, z. B. Si_3N_4 wie oben bereits angesprochen, oder auch mit (in-situ) hergestelltem anodischen Oxid. Diese Seite (= Vorderseite) wird in einer elektrolytischen Doppelzelle mit einem gut leitenden Elektrolyt in Kontakt gebracht, der weder Si noch die Isolationsschicht angreift (gut geeignet ist z. B. Essigsäure). Dabei läßt sich auch leicht ein dünnes anodisches Oxid in-situ erzeugen, indem man bei konst. anodischem Potential kurz Strom fließen läßt (dies sind altbekannte Verfahren). Das System Elektrolyt – Isolator – Si bildet nun einen MOS Kontakt, je nach angelegter Spannung an diesem Kontakt (sie entspricht der "Gate"-Spannung an einem MOS Transistor) wird die Raumladungszone nach den bekannten Formeln der Halbleiterphysik größer oder kleiner werden; auch sog. Flachbandbedingungen (totales Verschwinden der RLZ) sind erreichbar. Die Variationsbreite wird dabei nur durch Art und Dicke des Isolators sowie der verfügbaren Spannung begrenzt.

Wählt man SiO_2 als Isolator, so muß vermieden werden, daß die Mikroporenätzung die Wand der Makropore erreicht, da sonst die Flußsäure den Isolator angreift. In diesem Fall ist es günstig, eine kleine RLZ stehen zu lassen um

die Porenwände zu schützen.

Mit Si_3N_4 als Isolator besteht diese Einschränkung jedoch nicht.

Die Kontaktproblematik wird gleichzeitig gelöst, weil die

- 5 angelegte MOS-Spannung auch die Größe des zusammenhängenden Bereiches zwischen den Poren, in dem Ladungen fließen können (d. h. die Bereiche außerhalb der RLZ) steuert und immer vergrößert. Damit wird ein zusammenhängender leitender Pfad zwischen den Makroporen erzeugt,
- 10 über den der Stromrückfluß ohne hohe ohmsche Verluste und ohne unkontrollierte Potentialverschiebungen durch Grenzflächenaufladung zum Kontakt fließen kann.

- 15 2. Methode: Ladungsträgergeneration in der Raumladungszone durch Licht; Mikroporenätzung von hinten

In diesem Fall wird die RLZ nicht beseitigt, dies ermöglicht wesentlich einfache Isolationsverfahren, z. B. durch Paraffin, wie bereits ausgeführt. Das isolierende Verhalten

- 20 der RLZ bzgl. der Grenzflächenreaktion wird durch ausreichende Generation von Ladungsträgern in der RLZ neutralisiert. Dies geschieht durch Licht, vorzugsweise durch Beleuchtung von hinten durch die mikroporöse Schicht. Da die mikroporöse Schicht für rotes und infrarotes Licht, das von kristallinem Si stark absorbiert wird, völlig durchlässig ist, erfolgt die Absorption und damit Generation der Ladungsträger immer an der Grenzfläche mikroporöse Schicht – Si, d. h. gerade dort wo sie gebraucht werden.

Der Kontaktwiderstand der Raumladungszone für den Stromrückfluß wird durch gleichzeitige intensive Beleuchtung von der Vorderseite minimiert.

Grundsätzlich ist auch alleinige Beleuchtung von der Vorderseite aus möglich, in diesem Falle müssen jedoch Wellenlänge, Grundintensität und Änderung der Grundintensität mit fortschreitender Tiefe der Ätzfront für das jeweilige System optimiert werden.

- 35 3. Methode: Kontrolle der Raumladungszone durch Grenzflächenladungen; Mikroporenätzung von vorne

Da bei Ätzung von der Vorderseite aus die Kontrolle der RLZ durch einen MOS Kontakt grundsätzlich nicht möglich ist, muß die Einstellung der RLZ-Ausdehnung durch fest eingebaute Ladungen an der Grenzfläche Isolator-Si erfolgen. Dies ist grundsätzlich möglich, z. B. durch Si_3N_4 Abscheidungen unter kontrollierten Bedingungen; diese Methodik wird beispielsweise zur Herstellung von Solarzellen eingesetzt [13]. Dabei darf aber nur die Innenseite der Makroporen beschichtet werden, da die Fläche zwischen den Makroporen geätzt wird und offenliegen muß.

Allerdings muß für jedes System die passende Beschichtungstechnologie gewählt werden.

Es ist daher einfacher, eine Beschichtung zu wählen, die zwar die vorhandene Raumladungszone verringert, darüber hinaus aber auch zusätzliche Ladungsträger durch geeignete Beleuchtung zu generieren.

- 45 4. Methode: Ladungsträgergeneration in der Raumladungszone durch Licht; Mikroporenätzung von vorne

In dieser Variante kann wieder ein einfaches Isolationsverfahren Anwendung finden. Wie in der 2. Methode wird die isolierende Wirkung der RLZ durch ausreichende Generation von Ladungsträgern neutralisiert. Wie schon beschrieben, muß sichergestellt werden, daß die Generation in der Nähe der elektrochemischen Reaktionsfront erfolgt; dies erfordert ggf eine ständige Anpassung der Beleuchtung an die sich durch die Ätzung ändernde Geometrie. Um die La-

dungsträgergenerat. Zur Vermeidung von Kontaktproblemen von der Ladungsträgergeneration zur Bereitstellung der für die Reaktion notwendigen Löcher zu entkoppeln, ist es günstig zwei getrennte Beleuchtungsquellen zu wählen, wobei eine Quelle relativ tief eindringende und in der Intensität regelbare Strahlung zur Verfügung stellen muß.

Die genannten Methoden sind auch kombinierbar, ihnen allen ist gemeinsam, daß ein einfaches Regelprinzip Anwendung finden kann. In allen Fällen ist die Stromdichte so zu wählen, daß sie bezogen auf die verfügbare Fläche immer den beiden Zielwerten entspricht, die zu den beiden gewählten Porositätswerten gehören. Da die Flächen bekannt sind (sie wechseln von der Gesamtfläche der Probe zu der Fläche zwischen den Makroporen), kann die Stromdichte als Funktion der Zeit und damit Ätztiefe als die zu regelnde Größe genommen werden. Dies soll am Beispiel der 1. Methode genauer beschrieben werden.

Da die Mikroporenätzung im homogenen Material in ausreichender Entfernung zu den Spitzen der Makroporen beginnt, wird der jeweils fließende Strom von der Gatespannung zur Steuerung der RLZ um die Makroporen zunächst nicht beeinflußt; die Dynamik des Stromflusses (i. d. R. ein Pendeln zwischen zwei Werten die zu der gewünschten Porositätsstufung der mikroporösen Schicht führen) wird durch Einstellung der Spannung an der Rückseite bestimmt (d. h. i. d. R. ein Umschalten zwischen zwei festen Werten). Der so eingestellte Spannungsverlauf über die Ätztiefe (entspricht im wesentlichen dem Verlauf über die Zeit, evtl. mit leichten Korrekturen zur Berücksichtigung der mit zunehmender Tiefe langsamer werdenden Diffusionskinetik (bekannter Effekt)) wird beibehalten. Sobald die mikroporöse Ätzfront jedoch die Raumladungszone erreicht, wird der Strom kleiner werden, da die RLZ nicht beiträgt. Nun wird über bekannte Regelungstechnische Verfahren die Gatespannung so eingestellt, daß die Stromdichte dem Sollwert wieder entspricht. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die zu ätzende Fläche kleiner wird und schließlich nur noch den Flächenanteil zwischen den Poren umfaßt. Da die Porengewichte aber bekannt ist, kann dies leicht berücksichtigt werden.

In ähnlicher Weise werden bei den Methoden 2.-4. die jeweils wichtigen Größen geregelt, dies ist primär die Lichtquelle, die die Ladungsträger für die Reaktion generiert. Selbstverständlich können über bekannte Methoden der Regelungstechnik auch mehr als eine Größe gleichzeitig geregelt werden und naheliegende Meßtechniken zur in-situ Messung geeigneter Regelgrößen eingeführt werden. Naheliegend ist z. B. die in-situ Messung der Reflektivität der mikroporösen Schichtfolge, da die geeignet gemessene Reflektivität präzise Aussagen über die Zahl und Dicke der bereits erzeugten Schichten erlaubt.

Literatur

- [1] Albert Birner, Kurt Busch und Frank Müller, Phys. Blätter 55 (4), 27 (1999)
- [2] V. Lehmann und H. Föll: Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon. J. Electrochem. Soc. 137, 653 (1990)
- [3] A. Birner, U. Grüning, S. Ottow, A. Schneider, F. Müller, V. Lehmann, H. Föll und U. Gösele: Macroporous Silicon: A two-dimensional photonic bandgap material suitable for the near-infrared spectral range. Physica Status Solidi (a) 165, 111 (1998)
- [4] V. Lehmann, U. Grüning, Thin Solid Films, 297, 13-17 (1997)
- [5] Dissertation von Stefan Ottow, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Technische Fakultät, 1996
- [6] F. Müller, A. Birner, J. Schilling, U. Gösele, Proc. of 27th

Porous Semiconductors Conference, Madrid (2000), to be published

- [7] W. Theiß, Surf. Sci. Rep. 29, 91 (1997)
- [8] M. Thönissen, M. Krüger, G. Lerondel, R. Romestain, in: Properties of Porous silicon, edited by L. Canham, (IEE, Stevenage, UK, 1997), p. 349
- [9] G. Lerondel, T. Yao, Proc. of 27th Porous Semiconductors Conference, Madrid (2000), to be published
- [10] H. Föll, J. Carstensen, M. Christophersen und G. Hasse, Proc. of 2nd Porous Semiconductors Conference, Madrid (2000), to be published
- [11] Journal of Porous Materials, Vol. 7, Nr. 1/2/3, (Jan. 2000)
- [12] H. Föll Properties of Silicon-Electrolyte Junctions and their Application to Silicon Characterization. Appl. Phys. A53 (1991) 8-19
- [13] R. Meyer, A. Metz, M. Grauvogl, R. Hezel, Proc. of 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Wien (1998)

Ausgewählte Patentanmeldungen

- a) H. Föll, J. Grabmaier, V. Lehmann
83 E 1409 DE/83 P 1463/Juli 1983
Patentschrift DE 33 24 232 C2
Verfahren zum Herstellen von aus kristallinem Silizium bestehenden Körpern mit einer die Oberfläche vergrößernden Struktur, sowie deren Anwendung als Substrate für Solarzellen und Katalysatoren.
- b) H. Föll, V. Lehmann
87 P 8040/Juni 1987
EP 0 296 348 B1
Ätzverfahren zum Erzeugen von Lochöffnungen oder Gräben in aus n-dotiertem Silizium bestehenden Schichten oder Substraten.
- c) H. Föll, V. Lehmann
87 P 8067/Juli 1987
EP 0 301290 B1
Schwarzer Strahler zum Einsatz als Emitter in eichbare Gassensoren und Verfahren zu seiner Herstellung.
- d) H. Föll, V. Lehmann
89 P 1462/Februar 1989
EP 0 400 387 B1
Verfahren zum großflächigen elektrischen Kontaktieren eines Halbleiterkristallkörpers mit Hilfe von Elektrolyten.
- e) U. Grüning, V. Lehmann
Offenlegungsschrift vom 23.1.97
DE 195 26 734 A1
- f) H. Föll, J. Carstensen, M. Christophersen, G. Hasse
100 11 253.6
Kontrollierte Porenätzung in Halbleitern;
Antrag auf Erteilung eines Patentes vom 8.3.00

Bild 1

Zweidimensionale photonische Kristalle mit definierten Defektstrukturen.

Bild 2

Schematischer Querschnitt durch einen photonischen Makroporen Kristall (mit einer Reihe fehlender Poren als Beispiel einer definierten Defektstruktur) und einer periodischen Modulation des Brechungsindexes in der z-Richtung durch mikroporöse Schichten (angedeutet durch verschiedene Schraffuren). Die vierte Schicht ist geziert etwas dicker ausgeführt als die anderen Schichten; aus Gründen

der Übersichtlichkeit sind nur wenige Schichten eingezeichnet.

Bild 3

- a) Die mikroporöse Mehrfachschicht wächst von hinten in Richtung Makroporen. Die Innenseite der Poren und die Oberfläche sind isoliert.
- b) Die Raumladungszone (RLZ) wirkt wie ein Isolator; sie kann nicht angeätzt werden und bildet somit kein mikroporöses Si.

Bild 4

Schematische Darstellung der Kontaktproblematik. In der beispielhaft gezeigten Geometrie können zwar noch die Komplementärteile der photogenerierten Löcher (also die Elektronen) durch die Raumladungszone zum Kontakt fließen, aber sonst kein Strom.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Herstellung dreidimensionale photischer Kristalle aus Si mit gezielt eingebrachten Defekten durch Kombination von Makro- und Mikroporenanzahl, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) zuerst über die bekannten Verfahren ein zweidimensionaler photischer Makroporenkristall mit gezielt eingebauten Defekten hergestellt wird,
 - b) danach eine mikroporöse Schichtfolge mit einstellbarer Dicke und Porosität der Einzelschichten parallel zur Probenoberfläche geätzt wird.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporöse Schichtfolge von der Rückseite aus geätzt wird, die Makroporen mit einem dünnen Isolator beschichtet werden und über einen geeigneten Elektrolytkontakt an der Probenvorderseite die Raumladungszone um die Makroporen in ihrer Weite optimiert wird.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporöse Schichtfolge von der Rückseite aus geätzt wird, die gesamte Vorderseite inkl. der Makroporen mit einem isolierenden Material geschützt wird, und die zur Reaktion notwendigen Ladungsträger über eine Beleuchtung der Rückseite generiert werden.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zur Beleuchtung von der Rückseite auch die Vorderseite (durch die transparente Isolation) beleuchtet wird, um den Kontaktwiderstand unabhängig von der Rückseitenbeleuchtung zu optimieren.
5. Vorrichtung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporöse Schichtfolge von der Vorderseite aus geätzt wird, und die Raumladungszone minimiert wird indem die Innenseite der Makroporen mit einem Material beschichtet wird, das durch fest eingegebene Grenzflächenladungen einen entsprechenden Effekt erzielt.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig beleuchtet wird.
7. Vorrichtung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporöse Schichtfolge von der Vorderseite aus geätzt wird, die Raumladungszone belassen wird und Ladungsträger in der RLZ durch geeignete Beleuchtung generiert werden.
8. Vorrichtung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß Kombination der Ansprüche 2-7 verwendet werden.
9. Vorrichtung nach Anspruch 1-9 dadurch gekenn-

zeichnet, daß Regelungstechnische Verfahren eingesetzt werden um die Sollwerte einzuhalten.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere die Beleuchtungsstärke oder die Gatespannung als Regelgröße verwendet werden.

11. Vorrichtung nach Anspruch 1-10 dadurch gekennzeichnet, daß geeignete in-situ Meßverfahren zusätzlich eingesetzt werden, deren Output zur Regelung nach Anspruch 9 verwendet wird.

12. Vorrichtung nach Anspruch 1-11 dadurch gekennzeichnet, daß auch mesoporöse Schichten anstelle der mikroporösen Schichten verwendet werden.

13. Vorrichtung nach Anspruch 1-11 dadurch gekennzeichnet, daß auch andere Materialien außer Si, bei denen zwei grundsätzlich verschiedenen Porenarten (Makro- und Mikroporen) hergestellt werden können, in sinnentsprechender Weise verwendet werden können, z. B. Ge, Al₂O₃, SiC oder die Gruppe der III-V Halbleiter.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

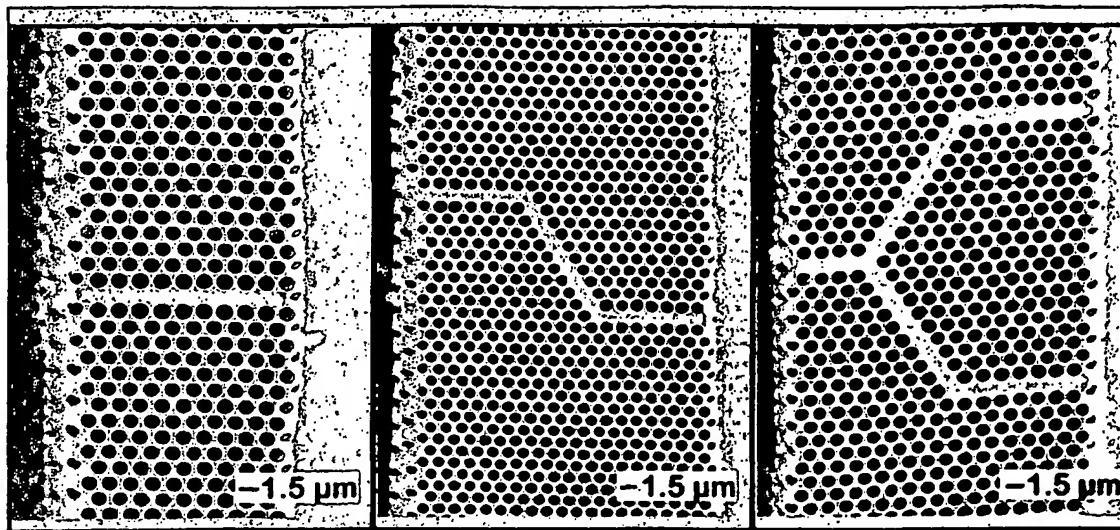


Bild 1

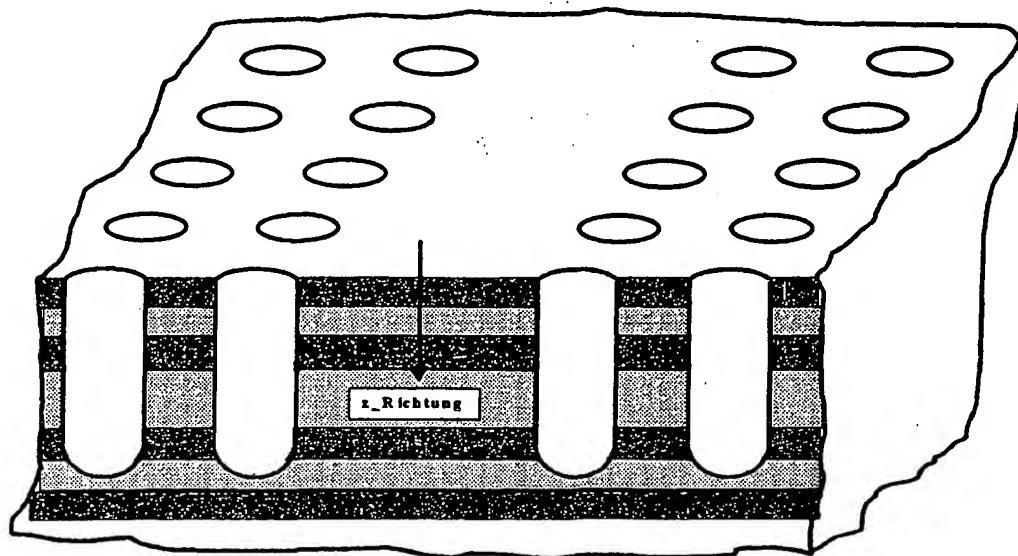
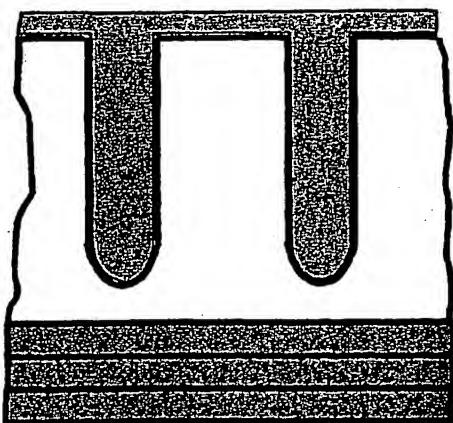
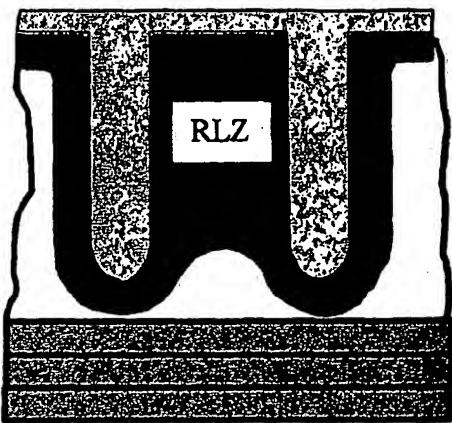


Bild 2



a)

Bild 3



b)

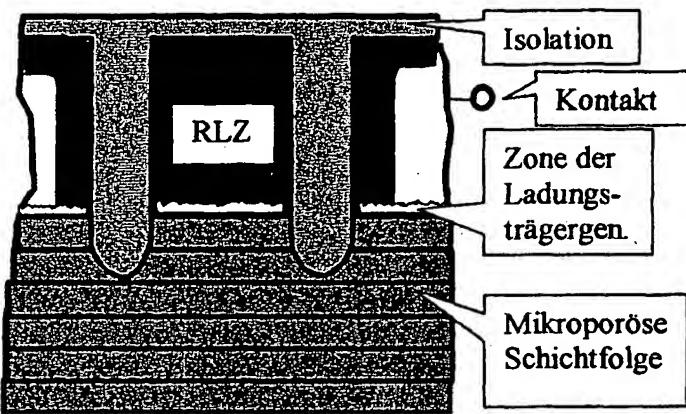


Bild 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.